

Industrial Catalyst News

触媒学会工業触媒研究会

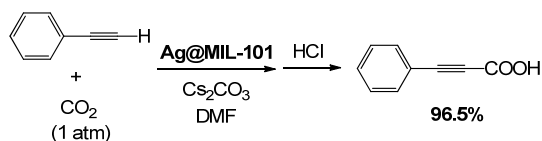
MOF (Metal-Organic Framework) を不均一系触媒とする二酸化炭素の変換反応

1. はじめに

近年、MOF の特性を活かした触媒の開発が盛んである。二酸化炭素 (CO₂) を吸着する特性に加えて、CO₂ もしくは CO₂ と反応する相手分子の活性化のための活性点を MOF の骨格内や細孔内に構築することにより、MOF は CO₂ 変換反応に有効な触媒として機能する。MOF を不均一系触媒として用い、CO₂ の変換反応へ適用した最近の報告を紹介する。

2. MIL-101 内で形成された Ag ナノ粒子による末端アルキンのカルボキシル化反応

ゼオライト型の MOF である MIL-101 内に形成させた Ag ナノ粒子 (Ag@MIL-101) が、末端アルキンと CO₂ との反応によるカルボン酸合成に高い触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。Ag ナノ粒子は、Ag を MOF に含浸担持した後、NaBH₄ で還元することで容易に調製することができる。1-ethynylbenzene と 1 気圧の CO₂ の反応を Ag@MIL-101 (Ag: 4.16wt%) を用いて行くと、相当するカルボン酸生成物の収率は 50 °C、15 h で 96.5% に達した (Scheme 1)。反応溶媒には DMF が最も適しており、化学量論量の Cs₂CO₃ の添加が必要であった。筆者らは、Cs₂CO₃ が塩基としてアルキンの末端 H を引き抜き、Ag アセチリドが生成し、これと CO₂ が反応する経路を提案している。Ag の担持量を増加させると、粒子の凝集によって、触媒活性は低下した。一方、MIL-101 の最高空洞にフィットする大きさの Ag 粒子 (1.4±0.4 nm) が形成されるとも述べ

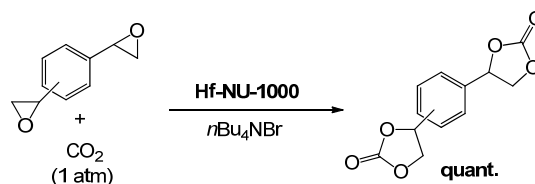


Scheme 1

られている。MIL-101 の CO₂ 吸着能に加えて、触媒反応に適切なサイズの Ag 粒子を形成できる点が高活性発現の要因であると考察されている。

3. Hf-NU-1000 によるエポキシドの活性化と環状カーボネート合成

Hf-NU-1000 は骨格中に Hf 6 核クラスターをもつ MOF である。Hf-NU-1000 によるエポキシドの活性化と、活性化されたエポキシドと CO₂ との反応による環状カーボネート合成が報告されている²⁾。Hf 6 核クラスターがもつ Hf-OH 基はブレンステッド酸として機能すると述べられている。ここにエポキシドが配位し、共触媒であるアンモニウムブロミドの Br⁻ が付加することでエポキシドが開環する。この開環体が CO₂ と反応し、環状カーボネートが生成する。Hf-NU-1000 を触媒として用い、常温・常圧条件での styrene oxide と CO₂ の反応を行うと、定量的に環状カーボネートが得られた。この反応条件は、これまでの報告と比べて、最も温和であると述べられている。さらに、divinylbenzene dioxide (DVBDO) を基質とする反応では、両方のエポキシ基が CO₂ と反応することが報告されている (Scheme 2)。



Scheme 2

- 1) X.-H. Liu, J.-G. Ma, Z. Niu, G.-M. Yang, P. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: 10.1002/anie.201409103)
- 2) M. H. Beyzavi, R. C. Klet, S. Tussupbayev, J. Borycz, N. A. Vermeulen, C. J. Cramer, J. F. Stoddart, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15861.

文責 東京工業大学 本倉 健